2/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

63-178101 (11)Publication number:

(43)Date of publication of application: 22.07.1988

CO8B 33/02 CO8B 31/04 CO8B 37/08 (51)Int.Cl.

(71)Applicant: DAICEL CHEM IND LTD (21)Application number : 62-065989

20.03.1987

(22)Date of filing:

(30)Priority

Priority country: JP Priority date: 20.03.1986 04.03.1987 Priority number : 61 62828

(72)Inventor: OKAMOTO YOSHIO HATADA KOICHI

(54) ALKYL-SUBSTITUTED PHENYLCARBAMATE DERIVATIVE OF POLYSACCHARIDE

1,

ᆿ

substd. by specified groups, which is useful as functional chitosan, chitin, β-1,4-mannan, inulin and curdlan. These materials, particularly as a packing for optical resolution. synthetic or natural polysaccharides and those modified PURPOSE: To obtain an alkyl-substd. phenylcarbamate phenylcarbamate derivative of a polysaccharide (except 1W8C alkyl group, at least one of which is a 1W8C alkyl from natural substances, as far as it is optically active. by groups of formula 1, where R1WR5 are each H or a their bonding pattern, more preferably amylase, β -1,4derivative of a polysaccharide with its hydroxyl groups cellulose) with 80W100% of its hydroxyl groups substd. CONSTITUTION: The title product is an alkyl-substd. They are preferably those which are highly regular in polysaccharides should preferably have a number-average degree of polymerization of at least 10. group. The polysaccharides used may be any of

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection [Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Date of registration

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

http://www19.jpdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAXoaiyXDA363178101P1.... 18/02/08

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAXoaiyXDA363178101P1.... 18/02/08

BEST AVAILABLE COFY

1

❸日本国特件庁(jP) ⑥特許出關公開	● 全 開 特 許 公 報 (A) 昭63-178101	庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)7月22日 6779-4C	- 6779-4C A-6779-4C 客査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)	多類のアルキル質換フェニルカルパメート誘導体	FM FG62—65989	码62(1987) 3 月20日	母昭61(1986)3月20日母日本(JP)⊕特闆 昭61-62828	欧昭62(1987)3月4日9日本(JP)砂特朗 昭62-49144	兵团垛尼坞市政团之荘東1丁目24-11	大阪府池田市旭丘3-4-11	大阪府堺市鉄砲町1番地			
8	(A (B)	開別記号		ルキル質技プ	(a) the	₩ ₩ ₩	986) 3 A 20E	987)3月4日	無男	 ₩	ダイセル化学工業株式		中令	
		707	31/04 37/08	多語のア			(B)	(B) EE (1	田井	母田	ダイセル	会社	弁理士	
			33	44			共選		粉	44	<		≺	
		(Glat.Cl.	ĺ	88			贸先権主張		野	噩	묤		町	
		ခြ ပ		8条明の名称			AZ.		(C)	€\$	(C)		包币	

是 一种 一种 一种 一种 一种 一种 一种 一种 一种 一种	(提集の技術)
1. 独明の名称	セルローストリスフェニルカルバメートを囚
少数のアケチで国債フェニアングバメート	定相とする液体クロマトグラフィー用充壌和が
世帯的	優れた光学分割能力を有することは既に知られ
2. 特許請求の範囲	ている (図木、酉田で、ジャーナル・メグ・ト
本位指の80%乃至100 火水下配一位式(1)	メリカン・ケミカル・ソサエティー, 106 色,
たぶされる名で関係された多数 (回し、セルロ	5357 展. (1984)) 。
- スを除く)のプルキル副位フェニルカルパメ	(問題点を解決するための手段)
一个玩玩作。	不見見むらは、セプロース以外の夕間のカル
	パメート誘導体についても鋭き研究の結果、セ
(1) "1 - 0 - 0 - 0 -	アロースを扱く多位のアワキケ国位フェーアグ
, a , a	ルパメート誘導体が容易に製造でき、優れた不
(式中、11~18.4大米原子もしくは校務数一万	斉山界能を有することを見出し、本発明を完成
国日のアルキル語であり、そのうちの少なくと	するに到った。
も一つは女件数1万型8のアッチが称わる。)	即ち、本勉明は水穀類の80%乃至100 %が下
3. 発明の評価な段明	第一番式(1)で示される様の解放された夕鶴
(商業上の利用分野)	(狙し、セルロースを除く) のアルキル資扱ン
本発明は微粒な料として、指めて介用な新以	オイワケアメノート記載年に売るものである。
な自む体である多四のアルキル関係フェニルン	a v
ルパノート記録年に包ずる。	(1) 11 -3-0-

ゾフィラン等)、ロー1.3 ーグルカン、月ー1.2 も一つは以君数1乃至8のアルチル箱である。) 152) . 8-1.6 - 1242 (72757) . - グルカン (Crona Gall多種) 、B-1.4 -ガ 至8のブルキル苺であり、ものうちの少なくと 類及び天然物質成多類のいずれかを関わず、光 しくはは合様式の規則性の高いものである。例 30 40 + 1) . a - 1.6 - 5 10 5 7 (7 + 7 ター1.3 ーグルカン (例えば、カードラン、シ ラクタン、8-1.4 - マンナン、ロー1.8 - マ ンナン、B-1.2 -フラクタン (イヌリン) 、 8-2.6 -75097 (DAY) . 8-1.4 -キシラン、ター1.3 トキシラン、ター1.4 トキ トナン、ロー1.4 - N - アカチルチャケン (4 ナン) 、ナガラン、アガロース、アガギン数等 であり、アミロースを合作する政府なども全ま 本発明における多様とは、合成多類、天然多 示すればの-1.4 -グルカン (アミロース、ア 学符技であればいかなるものでも良いが、好ま

対応する多数の有する会本質器のうち80%乃恵 100 又がなかグルルンをいっているののだ 仮しているものにある、数り20%乃降0%は一 **感には水焦にあるが一切的の臓管塔にすること**

本処型の多額のカルパメート記録体布なすか

において好ましい。

ルパモイル指は下記の一覧式(ロ)で示され、

トチン、キチン、ター1.4 ーマンナン、ター1.4

- キシサン、イダリン、カードラン特にある。

これら多粒の数平均数合成(一分子中に合き

れるピラノース吸いはフラノース値の平均数)

れる。特に好ましいものは西域間の多数を容易 に得ることのできるフミロース、β-1.4 -4

(式中、81~8,は水井原子もしくは炭井敷1万

我開唱63-178101 (2)

は5以上、好ましくは10以上であり、特に上降

はないが 500以下であることが収扱いの容易さ

一名式 (ロ)のB,~B,は火作量子もしくはズ Ê 子もしくはノナル為で、そのうち少なくとも一 我致し乃至8のアルキル路、好ましくは火熱原 本発明に係るカルバノート記録体の合成には つは従者数1乃至8のアルチル路であり、肝皮

本処理の多位カルバメート記録存を分類反と して機体クロマトグラフィー位に応用するには 的体としてカラムに充填する方法が一般的であ り、もの方佐としては粉砕するかピーズ状にす ることが好ましく、粒子は多孔質であることが お供養性による形式、収益の防止、原位投数の 何上のために協多語カルパメートは母体を担体 より好ましい。更に分類剤の組圧能力の向上、 に位待させることが好ましい。

ンを生ずる反応をそのまま通用できる。例えば、

遺布のアルコールとイソシアナートからウレタ

しくはメナルなである。

好ましく、その平均孔径は10.A~100 mであり、 ま~300 までわる。位体は多孔質であることが 好ましくは、50人~50000 人である。 風体に恒 はさせも信多語カルパメート院母体の動はቪ体 気体として用いる場合の粒子の大きさおよび 団体の大きさは使用するカラムの大きさによっ て異なるが、1番~1mmであり、好をしくは1 になした I ~100 紅脚な、野水しぐは 2 ~20種

資金粒カルパノート試験体を固体に回径させ ■欠らある.

- などのクロマトグラフィー住を用いるのが一

殷的であるが、この他談分類を行うこともでき

٠. 不成 ¥ * ř な 7 3

たは協化合物等のルイス位を触収として、対応 より得ることができる。また、イソシアナート 本発明の多額カルパメート記事体を分離形と して、化合物やその光学男性体を分離する目的 に使用するには、ガスクロマトグラフィー、徴 休クロマトグラフィー、国路クロマトグラフィ の合成は、例えば、対応するアニリン誘導体の アミノ指にホスゲンも作用させることによりな 適当な協議中で回復アミン等のルイス階級、共 するインシフナートと多類を反応させることに 馬に得ることができる。

121

_
9
_
2
82
÷
Ė
Ē
2

液体クロマトグラフィーあるいは適用クロマ 230. 路和の路壁に延縮され、四年と良く数のつた後、 8回の方位としては、位が数カルパメート記典 年も可容性の俗称に容易させ、固体と良く混合 し、滅圧または加強下、気域により部別を留去 させる方位や、弦が見カルパメート説は体糸凹 指令 替々 アメノート 記事存に 立つ 不協称の 沿所 パ分数させることによって可容数語名を背敷さ せてしまう方法もある。このほにして得られた 中国がは、日気、存在の改合、光学などの場形 6.方法は化学的方法でも町理的方法でもよい。

なでもる。 多凡質有益質なとして過程なものは、 元官制義四谷かもり、平法しくは多元宣統権囚 ポリスチレン、ポリアクリルアスド、ポリアク 用いる理体としては多孔質有機固体または多 が元質素質的体として過型なものは、クリと、 リワート部からなる権力・労働が挙げられる。

パナタン、ケイ役替などであり、これらの収国 アルミナ、マグネシア、ガラス、カオリン、数

料として低めて有用な物質であり、特に各種化

本色配の多数カルパメート記録存は、自然な

アミロース (分子量的16,000)1.0gを真空中 も他の少様に仕当たもり、 とりわけ 気米少難が 田質でもった光学具体体の分類、即ち光学分割 本発売はこれら実施保に展応されるものではな 以下、本兒呀を実施供によって詳遺するが、

用丸袋群として女用なものである。

(東京田)

美聞版(1): 65.20 てあった. ((対象体の保持特別) - (デッドタイム)) 4、実施史中で乗される用語の応義な次の当

より他へ収集される対象体の容易比 より個く吸着される対域体の容置比 (チッドカイム) 9868 (a) -

(より他へのむされるながなったののでは、 ×(の他もれるな単名のロバー・可以の問題) ロアークのインド西の会社

に、彼が紹カルパメート説明体との観和性を良 めに処理を接したものを用いても良い。美国処 くしたり、担体自身の収団の特性を改置するた 限の方法としては有職シラン化合物によるシラ ソ化処理やプラズマ宣会による変固処理方法等 ・グラフィーを行う場合の原因俗域としては弦 多粒カルパメート誘導体を指解またはこれと反 広丁るものを味いて特に知的はない。 指多粒カ ルパメート誘導体を化学的方法で国体に結合し たり、気薬により不溶化した場合にはこれと反 点するものをほいて特に関約はない。

な処理を行うことによって、その分類論を改善

することも可能である。

一方、珠暦クロマトグラフィーを行う場合に は、0.1 m~0.1 ma階質の粒子からなる扱分類 開と、必要であれば少量の結合剤より成る厚さ 0.1 00~100 00回居老支持极上に形成すれば良 又、股分間を行う場合には中空赤あるいはフ ィルムとして用いる。

てきローストリス (3,5 -ジメチルフェニルカ ルバノート」の合成 乳盤した役、乳糖アリジン20m1を包木取寄りた。 これにインシアン数~3.5 ~ジメチルフェニル 1.0=1 七四大、如紫紫溪中100 七七22年四日於 しな母させ、これもガラスフィルターに騙めた。 気作した。 もの後、反応的をメタノール中に移 得られたアミローストリス(3,5-ジメチルフェ ニルカルパメート) は2,465 g (収年68.4%)

得られた生成物の元素分析値を以下に示す。 6.93 6.70 6.17 6.18 # I I (I (x) : 65.66

ル (8.メルク社型リクロスファー514000, 10m) -ジノチルフュールカルパメート) モシリカゲ 実施例1で得られたアミローストリス (3,5

持周昭63-178101 (4)

に回びさせ、ステンレス型の数さ25cm, 内径0.46

coのカラムに充造し、表-1に示す各種のラセ 3.化合物の光学分割を行ったところ数-1に示

7.88 6.38 5.11 3.48 8.6' - 2/ + n E 7 x = n (2.16 (-) 3.14 トランスースチルベンオキシド 0.42 (こ) 5 to 10 (4°:

9 - 1 混合俗版を用いた。数中 1,1 は最初に格

出するエナンチオマーの保持容量比を、また

母、俗様にはヘキサンと2-ブロバノールの

すような良好な結果が得られた。

()内はその数光性を示し、4は分類係数を、

Rs 以分類度を示す。

3.59	5.48	0.75	2.30
2.01	1.98	1.15	1.58
3.25 (+)	1.65 (A)	1.30 (+)	(+) 65.0
СОИВРЬ	Pb.C - CB - OS Pb	2.2.2 - トリフルオロ-1- (9-7ンスリル) エタノール 1.30 (4)	トレガー商品

生) ol: Phはフェニル番を示す。

化诺拉 2

アミロースの代わりに凝防を用いた以外は実 花堂した耳音にして、既然の3.5 - ジノナルフ コリガケガバメート記録存を終れ、 アンジン目

を第1囚、その CHC1, CP,CH,OH (9:1) 可 又、命られた年政智の赤外諸母のスペクトラ 海田の赤木建成数人クトラ本部の四に近十、

治部の収録は14%で、残りは不格性の物質でも

等られたカアパメート収得存にしこれ応用史 1 と同様に各権のラセミ化合物の光学分割を行

5年至2

実施倒るで得られた生成的は、過名担待に使 用している俗は(クロロホルム、テトラヒドロ フラン、ジノチルアセトアミドなど)に対し得 詳しない。このため、ほうれた44点他のCHC1。 CP, CN, ON (9:1) 可熔筋0.625 g 在約100 で **只旨私したカンツン15e1只留課し、シンセから** (3-ブミノトリエトキシシラン処理, 1.1ルの 社気リクロスファー51-1000)2.60gに良得させ

トトサントリス (3,5 - ジメチルフェニルカル

ったところ、国際に食跡な結果が得られた。

東部軍

光说下之后然逼该保存し、43.5年四反応させた。

仕組物をガラスフィルターで係め、メタノール

で依存し、40℃で5時間液圧的酸し、虫成物

ナペての反応俗儀をノタノール中に注ぎ入れ、

(キトサントリス (3.5 - ジメチルフェニルカ

アパメート) 1 3.418 まをはた。

7位~3,5 ~ジメチルフェニル5,5 mを、国家

キトサン0.801 g、ピリジン50m1、インシア

パノート) の合成

ところ、妻一2に示すような良好な結果が得ら 内径0.46mのカラムに充填し、溶離液としてへ に示する個のちゃぇ化合物の光な分割を行った キサンノ2ープロベノーグ (30/10) も用い、 流道 0.5ml/win、温度25℃の条件下で、表 - 2 このようにして問知した充場所を及さ25㎝。

得られた生成物 (CHCI,: CP,CB,0H (9:1)

司は即)の元素分析値を以下に示す。

1+1

BEST AVAILABLE COFY

9.44

6.68

英遊儀(1): 68.70 11年(年(1) : 58.77

6.35

特問昭63-178101(5)

: "

:

: 0.22(1)

5 t 1 (4".

表-2の記者	:-1	0.75		0.81
- W	۵.,	11.11	ī	1.15
	1. 1.1	0.65(.)	4.90(+)	1.49(.)
	9 4 2 体。		Co (acac) a	0000 CC,
	[

1.01

1.73(-)

0.30(.) ~ 1

	4
を示す。	(CPb) , C -)
エール部名	トリナル格
2	_
-	••
2	ĭ
•	
#	

=

1.33

0.90(.)

COMPA

1.21

0.56(+)

1r - CB - 0B

•2 1°1, a. Rs以数-1之同じ意味を示す。 acac : アセチルアセトン報を示す。

0.7

1.17

1.31(.)

<u>-</u>2

0.53(-)

.<u>.</u>

アミローストリス (4-ノナルフェニルカルバ 大學 60 4

インシアホート5.07g (38.1amol)、ピリジン40 7 2 0 - X 0.800 & (4.93 mol). p- 1 1/1 1/1 ■1年100 でで24特間加热機体した後、400 ■1の ノタノールに投入した。生じたは痛をガラスプ 1ルターで気が、1タノールで洗浄し、60でで 3 學師後用面部的をし、アミローストリン(4 - ノナルフュニルカルパメート) を得た。

得られた生成物の元素分析組を以下に示す。 収置5.38g(85.9 %) であった。

7.39 7.48 5.46 5.56 美战堡(1) : 62.79 ####(1) : 64.16

テルアセトアミド30ml、塩化リチウム1.5 gを デキストラントリス (3.5 -ジノテルフュニル デキストラン1.00 g (6.17mmol)、N.M ージメ カルバノート)の合成

加え、100 でで27時国内拡張体した後、1.5 4 100 でで30分間加熱関降しデキストランを溶解 した。さらに、3.5 ージメチルフュニルインジ アネート8.63 g (58.7mmol)、ピリジン2.0 mlを

フィガターで繋む、ノタノール、ピリジンで洗 のメタノールに投入した。生じたは職をガラス やし、40でで 2 時間減圧倒温的類し、デキスト ラントリス (3.5 -ジメチルフェニルカルバメ ート)を得た。

得られた生成物の元素分析磁を以下に示す。 収量2.49m(66.6 光) であった。

6.78 6.70 6.17 6.18 17 TE (T) : 65.66 東西((1): 64.55

シリカゲル (E.メルク社製リクロスファーSi 4000, 10m) モ3-フミノブロピルトリエトキ シシランで処理したものに、実施的1で得られ たアミローストリス (4ーメチルフェニルカル パメート)を担待させ、ステンレス製の長さ25

-5-

(a.1)

吸収スペクトル、再2回はその CHCIs: CF,CHrON (9:1) 可溶的の赤糸雄吸収スクトルである。 第1因は実施倒りで得られた生成的の条件は *2:#は分屋係数、() 内は七の段光性 性)・1:Phはフェニル箔モボナ。 4. 図面の簡単な以明 トリス (3.5 ージメチルフェニルカルバメート) を回答させたものをカラムに充垣した (これを これらのカラムにより、沿路液としてへキサ ンノ2-ブロパノール (90/10) 毛用い、波通 cm, 内径0.16cmのカラムに光磁した (これをか 又、国情に実施倒らで降られたデキストラン カラム2とする)。 5412161.

す各個のうせも化合動の光学分割を行ったところ、

表しるに示すような良好な結果が得られた。

0.5m1/mla、過度25での条件下で、表-3に示

14問題63-178101 (**6**)

1.35 (+) 2 7 6 4 1.57 (3) 1.28 (+) ١ 1.44 (5) 1 7 4 4 1.57 (c) 1.38 (3) 1.54 (-) ナランスースナルムンオキシド 2.2. - ジセドロキシー 6.6. - ジメヤルピフェイル 5 t 1 H*. COMUPA Ph.C - CB - 00 トレガー位品

出翻人代理人 古

8

ĸ

BEST AVAILABLE COFY

ージノチルフェニルカルパメート)0.675g

実施的 6 でほられたキシテンピス (3.5

ノブロビルトリエトキシンランで処理した

シリカゲル (E.メルク社員リクロスファー

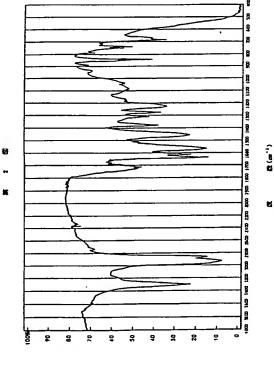
211000. 10 / =)2.10 『に 4 回に分けて団牌

10)で粒田分別した袋、ヘキサン/弦動が

した。ヘキサン/2 -ナロバノール (30/

カフィン (2/1) 冗分散おも、スタリー

を124のクロロホルムに溶解し、3-73



写 ASE 4用 IE 426 (日発) 昭和62年6月5日 8件序基官 黑田明雄 12

キシランピス (3.5 - ジメチルフェニルカ

| 東雄田 6

ルバノート)の合成

1. 事件の表示 特徴図62-65989号 2. 発明の名称

多数のアルキル製造フェニルカルパメート 鉄道体 3. 施圧をする者 単称との図像 な評出職人

母件との凶係 特許出職人 (280)ダイセル化学工業体式会社4.代 現 人

4.代 限 人 女女部中央区日本催徒山町1の1中井ビル (6389)弁団士 古 谷 零 柳瀬

5、指定の対象 野童者の免別の評価な民間の信 6、補正の内容 (1) 野勤者20頁3行及び4行間に次の記載を

政府団道教職した。 ・収酬2.68 m (98.2%) でおった。 ほられた生成物の元素分所値を以下に示す。

シケーター中で核圧軌値後、50℃で6時間

C B A 美国国际(1): 63.95 6.09 6.60 B P A G S T B

-1-

このカラムにより、韓超波としてヘキサ

ン/2-ブロパノール (90/10) を用い、 銭送0.5 d/min、 過度25での条件下で、 数~4に示す各種のラセミ化合物の光学分割を行ったところ、数~4に示すような結

果が得られた。

佐により長さ25cm、内径0.48cmのカラムに

克姆し、光学分割用カラムとした。

	ι ~	86.1	CONSEP.
(+)27.1	91.1	12.5	O 80 - O
1.46(+)	£2.1	13.1	10 - 17 - 17 1 49
2.36(-)	27:1	} }'I	CB - 08
2.64(-)	\$9·I	18.0	OLIO
	80.1	31.1	94
(+) 67.1	1.40	14.0	44 0 44
F8	۵.,	1.1.1	1.# 1 4 4

8

BEST AVAILABLE COFY

9
_
5
781
7
÷
9
13 (2) 63
Ē
**

X - + 0 00 0	a #s	- 1	1.02	2.57 2.20(+)
	1.1.1	1.33	2.97	1.60
	5 t 2 th"		8 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	Co (acac) a

注) *1 Ph.Tr.acacは数~2 と同じ意味を示す。 *2 t'., α, Biは数~1 と同じ意味を示す。

-6-